

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

04.2.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年11月28日

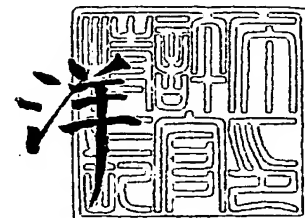
出 願 番 号
Application Number: 特願2003-400820
[ST. 10/C]: [JP2003-400820]

出 願 人
Applicant(s): ダイセル化学工業株式会社

2004年12月14日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願
【整理番号】 P030123
【提出日】 平成15年11月28日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08J 9/00
C08K 5/053
C08L101/00

【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県姫路市余部区上余部 5 0 0 - 3 2 4
【氏名】 伊藤 久義
【特許出願人】
【識別番号】 000002901
【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社
【代理人】
【識別番号】 100090686
【弁理士】
【氏名又は名称】 鋤田 充生
【電話番号】 06-6361-6937
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 009829
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9704595

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

溶融可能な有機固体成分 (A) と着色剤 (B) とで構成された粒子状の分散相が、少なくともオリゴ糖 (C1) を含む水溶性助剤成分 (C) で構成されたマトリックスに分散している分散体。

【請求項 2】

分散相が、樹脂成分 (A) と着色剤 (B) とで構成されている請求項 1 記載の分散体。

【請求項 3】

着色剤 (B) が、油溶性染料及び有機又は無機顔料から選択された少なくとも一種である請求項 1 記載の分散体。

【請求項 4】

分散相の平均粒子径が $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、着色剤 (B) の平均粒子径が分散相の平均粒子径の 50% 以下である請求項 1 記載の分散体。

【請求項 5】

分散相が、平均粒子径の変動係数 60 以下及び長径と短径との長さ比 (長径/短径) = $1.5/1 \sim 1/1$ を有する球状分散相である請求項 1 記載の分散体。

【請求項 6】

着色剤 (B) の割合が、前記有機固体成分 (A) 100 重量部に対して、 $0.001 \sim 100$ 重量部である請求項 1 記載の分散体。

【請求項 7】

オリゴ糖 (C1) が少なくとも四糖類で構成されている請求項 1 記載の分散体。

【請求項 8】

オリゴ糖 (C1) が、デンプン糖、ガラクトオリゴ糖、カップリングシュガー、フルクトオリゴ糖、キシロオリゴ糖、大豆オリゴ糖、キチンオリゴ糖及びキトサンオリゴ糖から選択された少なくとも一種で構成されている請求項 1 記載の分散体。

【請求項 9】

オリゴ糖 (C1) の 50 重量% 水溶液の粘度が、温度 25°C で B 型粘度計で測定したとき、 $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上である請求項 1 記載の分散体。

【請求項 10】

助剤成分 (C) が、オリゴ糖 (C1) とこのオリゴ糖 (C1) を可塑化するための水溶性可塑化成分 (C2) とで構成されている請求項 1 記載の分散体。

【請求項 11】

オリゴ糖 (C1) が、有機固体成分 (A) の熱変形温度よりも高い温度で融点又は軟化点を示すか、若しくは分解し、可塑化成分 (C2) の融点又は軟化点が、有機固体成分 (A) の熱変形温度以下である請求項 10 記載の分散体。

【請求項 12】

可塑化成分 (C2) が、糖類及び糖アルコールから選択された少なくとも一種で構成されている請求項 10 記載の分散体。

【請求項 13】

糖アルコールが、エリスリトール、ペンタエリスリトール、アラビトール、リビトール、キシリトール、ソルビトール、ズルシトール及びマンニトールから選択された少なくとも一種である請求項 12 記載の分散体。

【請求項 14】

オリゴ糖 (C1) と可塑化成分 (C2) との割合 (重量比) が、オリゴ糖 (C1)/可塑化成分 (C2) = $99/1 \sim 50/50$ である請求項 10 記載の分散体。

【請求項 15】

有機固体成分 (A) と助剤成分 (C) との割合 (重量比) が、有機固体成分 (A)/助剤成分 (C) = $55/45 \sim 1/99$ である請求項 1 記載の分散体。

【請求項 16】

請求項 1 記載の分散体から、助剤成分 (C) を溶出し、有機固体成分 (A) と着色剤 (

B) とで構成された粒子を製造する方法。

【請求項 17】

請求項 16 記載の製造方法により得られた粒子。

【請求項 18】

平均粒子径 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 及び平均粒子径の変動係数 60 以下を有し、粒子の長径と短径との長さ比が、長径／短径 = $1.5/1 \sim 1/1$ の球状粒子である請求項 17 記載の粒子。

【書類名】明細書

【発明の名称】分散体及び着色された有機固体粒子の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、化粧品、インクジェットプリンタなどに使用されるインクや着色粒子などの画像記録材料、粉体塗料などの塗料、印刷インキの着色剤などとして有用な着色された有機固体粒子（樹脂粒子など）及びその製造方法、並びに前記有機固体粒子を製造するために用いられる分散体に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、着色された熱可塑性樹脂の微粒子を得る方法としては、機械的な粉砕法、例えば、着色成分を樹脂と熔融混練して得られる着色された樹脂組成物を、クラッシャーなどで粗粉砕した後、ジェットミルなどを用いて微粉砕し、その後風力分級機などにより分級する方法が利用されている。

【0003】

しかし、このような方法では、製造機器が高価であることに加え、得られた粒子も不定形で、粒子サイズにばらつきがある。樹脂粒子のサイズを揃えるためには、分級する必要があり、分級により、利用できないサイズの樹脂粒子が大量に生成するため、経済的にも不利である。また、粒子同士のブロッキング、分散性、流動性などの観点から、球状の粒子が好ましいものの、機械的な粉砕法では、球状の微粒子を得ることは不可能である。

【0004】

特開 2002-275272 号公報（特許文献 1）には、熱可塑性樹脂中に色素を均一に分散又は溶解した着色樹脂を熔融状態とし、この熔融状態の着色樹脂を、この着色樹脂が溶解しない不溶性媒体中で液滴状微粒子化し、さらにこの液滴状微粒子を冷却固化する微粒子状着色樹脂の製造方法が開示されている。しかし、この方法では、工程が複雑であるとともに、液滴化工程では熱可塑性樹脂を溶解するために不溶性媒体の温度を高温にする必要があり、そのため不溶性媒体の種類が、高沸点の有機溶媒に限られる。また冷却工程では液滴同士の融合を避けるため、0℃近くまで冷却する必要があり、安定して均一な粒子径の粒子を得られない。

【0005】

特開平 10-176065 号公報（特許文献 2）には、微粉末化する熱可塑性樹脂（a）に、他の 1 種類以上の熱可塑性樹脂（b）を熔融混練することにより、樹脂（a）が分散相を形成し、樹脂（b）が連続相を形成する樹脂組成物を生成させ、樹脂（a）は溶解せず、樹脂（b）が溶解する溶媒及び条件で前記樹脂組成物を洗浄することにより、樹脂（a）の球状微粒子を得る方法が開示されている。この文献には、樹脂（a）に対し顔料や染料を含む各種添加剤を添加する方法も提示されている。しかし、この方法においては、顔料や染料などの添加剤が、連続相を構成する樹脂（b）側にも分配されるため、顔料などの添加剤を樹脂の機能剤として有効利用できず、経済的にも不利である。また、この方法では、微粉末化する樹脂は、耐溶剤性に優れた樹脂である必要があるとともに、分散相と連続相とがそれぞれ非相溶である必要もあり、さらに分散相の樹脂の種類によって、連続相の樹脂と溶媒との組み合わせを適切に選択する必要がある。そのため、樹脂同士の組合せが制限されるだけでなく、樹脂と溶媒との組み合わせについても制限される。さらに、分散体を冷却する過程において、非相溶である樹脂同士は、大きな相分離を起こし易いため、一旦生成した分散相が再び集合し、所定形状の微粒子を得ることができなくなる。さらにまた、連続相を形成する樹脂は、製品となる樹脂微粒子にはなんら関与しないため、最終的に回収されるか、あるいは溶解状態のまま廃棄されることになる。しかし、溶液中の樹脂を回収することは、非常に困難であるばかりか、樹脂微粒子の製造コストを上昇させる要因となる。また、樹脂溶液を廃液としてそのまま廃棄した場合、環境への悪影響も懸念される。

【特許文献 1】特開 2002-275272 号公報（請求項 1）

【特許文献2】特開平10-176065号公報（請求項1、段落番号[0042]）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従って、本発明の目的は、分散相とマトリックスとの相溶性又は非相溶性及び耐溶剤性の如何に拘わらず、簡便な方法により分散相に対応する着色粒子（着色樹脂粒子などの着色された有機固体粒子）を工業的に有利に製造できる分散体、この分散体から着色粒子を製造する方法、及び着色粒子を提供することにある。

【0007】

本発明の他の目的は、分散相を効率よく着色でき、着色剤の使用効率を高めて有効利用できる分散体、着色粒子の製造方法及び着色粒子を提供することにある。

【0008】

本発明のさらに他の目的は、着色粒子の粒子サイズを小さくできるとともに、粒度分布幅を狭くでき、球状にできる分散体、着色粒子の製造方法及び着色粒子を提供することにある。

【0009】

本発明の別の目的は、廃液等による環境負荷を低減できる分散体、及び着色粒子の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者は、前記課題を達成するために鋭意検討した結果、少なくともオリゴ糖で構成された水溶性助剤成分を、溶融可能な有機固体成分と組み合わせて分散体を形成する際に、有機固体に対して親和性の高い着色剤を選択すると、着色剤を分散体中の分散相側に選択的に分配できるとともに、分散体のマトリックスである水溶性助剤成分を、水性媒体を用いて溶出又は抽出すると、溶出液に着色剤が殆ど含まれないことを見出し、本発明を完成した。

【0011】

すなわち、本発明の分散体は、溶融可能な有機固体成分（樹脂成分など）（A）と着色剤（B）とで構成された粒子状の分散相と、少なくともオリゴ糖（C1）を含む水溶性助剤成分（C）で構成されたマトリックスとで構成されており、前記分散相が前記マトリックスに分散している。前記着色剤（B）は、油溶性染料及び有機又は無機顔料から選択された少なくとも一種であってもよい。着色剤（B）の割合は、有機固体成分（A）100重量部に対して、0.001～200重量部（例えば、0.001～100重量部）程度であってもよい。

【0012】

前記分散相の平均粒子径は0.1～100 μ m程度であってもよく、着色剤（B）の平均粒子径は分散相の平均粒子径の50%以下であってもよい。前記分散相は、平均粒子径の変動係数60以下及び長径と短径との長さ比（長径/短径）=1.5/1～1/1を有する球状分散相であってもよい。有機固体成分（A）は、重量平均分子量500,000以下の熱可塑性樹脂で構成されていてもよい。

【0013】

前記オリゴ糖（C1）は少なくとも四糖類で構成されていればよい。前記オリゴ糖（C1）は、デンプン糖、ガラクトオリゴ糖、カップリングシュガー、フルクトオリゴ糖、キシロオリゴ糖、大豆オリゴ糖、キチンオリゴ糖及びキトサンオリゴ糖から選択された少なくとも一種で構成してもよい。前記オリゴ糖（C1）の50重量%水溶液の粘度は、温度25℃でB型粘度計で測定したとき、1Pa \cdot s以上であってもよい。

【0014】

助剤成分（C）は、オリゴ糖（C1）とこのオリゴ糖（C1）を可塑化するための水溶性可塑化成分（C2）とで構成してもよい。前記オリゴ糖（C1）は、有機固体成分（樹脂成分など）（A）の熱変形温度よりも高い温度で融点又は軟化点を示すか、若しくは分解し、可塑化成分

(C2)の融点又は軟化点は、有機固体成分(樹脂成分など)(A)の熱変形温度以下であってもよい。前記可塑化成分(C2)は、糖類及び糖アルコール(エリスリトール、ペンタエリスリトール、アラビトール、リビトール、キシリトール、ソルビトール、ズルシトール、マンニトールなど)から選択された少なくとも一種で構成してもよい。オリゴ糖(C1)と可塑化成分(C2)との割合(重量比)は、オリゴ糖(C1)/可塑化成分(C2)=99/1~50/50であってもよい。

【0015】

前記分散体において、有機固体成分(A)と助剤成分(C)との割合(重量比)は、有機固体成分(A)/助剤成分(C)=55/45~1/99であってもよい。

【0016】

本発明には、前記分散体から、前記助剤成分(C)を溶出し、有機固体成分(A)と着色剤(B)とで構成された粒子を製造する方法、及びこの方法により得られた粒子も含まれる。この粒子は、平均粒子径0.1~100 μ m及び平均粒子径の変動係数60以下を有し、粒子の長径と短径との長さ比が、長径/短径=1.5/1~1/1の球状粒子であってもよい。

【0017】

なお、本明細書中、分散体は、有機固体成分(樹脂成分など)及び着色剤と助剤成分とで、分散系を形成する組成物(樹脂組成物など)であってもよく、両者を同義に用いる場合がある。また、本明細書において、着色された有機固体成分を単に「有機固体成分」、着色された樹脂成分を単に「樹脂成分」、水溶性助剤成分を「助剤成分」と称する場合がある。なお、球状とは、真球に限らず、長径と短径との長さの比が、長径/短径=1.5/1~1/1(好ましくは1.2/1~1/1、さらに好ましくは1.1/1~1/1)程度である形状も包含する。

【0018】

なお、本明細書において、「有機固体成分」とは、固体である限り、炭素系の有機化合物に限らず、ケイ素化合物(シリコン樹脂など)なども含む意味で用いる。

【発明の効果】

【0019】

本発明では、有機固体成分(樹脂成分など)と着色剤とで構成された分散相を、特定の水溶性助剤成分で構成されたマトリックスに粒子状に分散するので、分散相とマトリックスとの親和性(相溶性又は非相溶性)及び耐溶剤性の如何に拘わらず、簡便な方法により分散相に対応する着色粒子(着色樹脂粒子など)を工業的に有利に製造できる。また、着色剤として有機固体成分に対する親和性が高い着色剤を用いるので、分散相を効率よく着色でき、着色剤の使用効率を高めて有効利用できる。着色剤を分散相側に選択的に分配できるとともに、助剤成分を天然由来の成分で構成するため、廃液等による環境への負荷を低減できる。さらに、着色粒子の粒子サイズを小さくできるとともに、粒度分布幅を狭くでき、粒子を球状にすることもできる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

【分散体】

本発明の分散体では、溶融可能な有機固体成分(A)と着色剤(B)とで構成された粒子状の分散相が、少なくともオリゴ糖(C1)を含む水溶性助剤成分(C)で構成されたマトリックスに分散している。

【0021】

(A) 溶融可能な有機固体成分

溶融可能な有機固体成分(A)としては、通常、水溶性助剤(B)に対して非相溶又は疎水性成分(非水溶性成分)が使用できる。前記有機固体成分(A)は、通常、室温(15~25℃程度)で固体であり、低分子化合物であってもよく、高分子化合物(又は樹脂)であってもよい。低分子有機固体成分(A)の融点は、40~280℃(好ましくは50~270℃、さらに好ましくは70~260℃)程度であってもよく、100~260

℃程度の比較的高い融点を有する化合物も使用できる。有機固体成分 (A) は単独で又は 2 種以上組合わせて使用できる。

【0022】

低分子の有機固体成分 (A) としては、例えば、ワックス類又は脂質類、安定化剤 (ヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系、リン系などの酸化防止剤、ベンゾフェノン系、サリチル酸系紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤などの紫外線吸収剤など)、帯電防止剤、難燃剤、滑剤、結晶核剤、加硫促進剤、老化防止剤、加硫剤などが例示できる。前記ワックス類又は脂質類としては、脂肪族炭化水素系ワックス (ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなどのポリオレフィン系ワックス、パラフィン系ワックス、マイクロクリスタリンワックスなど)、植物性又は動物性ワックス (カルナウバワックス、ミツロウ、セラックワックス、モンタンワックスなど)、高級脂肪酸エステル (グリセリン脂肪酸エステル、ジグリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステルなど)、脂肪酸アミド (ステアリン酸アミド、エルカ酸アミドなど)、アルキレンビス脂肪酸アミド (メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスヒドロキシステアリン酸アミドなど)、脂肪酸金属塩 (ラウリン酸バリウム、ラウリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムなどの高級脂肪酸多価金属塩など) などが例示できる。なお、上記ワックス類又は脂質類は滑剤としても使用できる。これらの成分は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0023】

本発明では、このような低分子有機固体成分であっても、前記水溶性助剤成分 (C) と組み合わせることにより、粒子 (特に真球状の粒子) として得ることができるので、低分子有機固体成分 (A) の取扱い性を向上できる。

【0024】

有機固体成分 (A) としては、高分子化合物 (樹脂) を用いる場合が多い。前記樹脂には、熱可塑性樹脂 [ポリエステル系樹脂 (例えば、芳香族ポリエステル系樹脂や脂肪族ポリエステル系樹脂など)、ポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリ (チオ) エーテル系樹脂 (例えば、ポリアセタール系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリスルフィド系樹脂、ポリエーテルケトン系樹脂など)、ポリカーボネート系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリイミド系樹脂などの縮合系熱可塑性樹脂; ポリオレフィン系樹脂、(メタ) アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ビニル系樹脂 (例えば、ハロゲン含有樹脂、ビニルエステル系樹脂、ビニルアルコール系樹脂など) などのビニル重合系熱可塑性樹脂; セルロース誘導体などの天然物由来樹脂; 熱可塑性シリコン樹脂など]、および熱硬化性樹脂 (例えば、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、シリコン樹脂 (シリコンゴム、シリコンワニスなど) など) などが含まれる。これらの樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。樹脂成分 (A) としては、通常、熱可塑性樹脂、非水溶性樹脂 (非水溶性熱可塑性樹脂など) が使用される。

【0025】

(熱可塑性樹脂)

(1) ポリエステル系樹脂

ポリエステル系樹脂としては、例えば、ジカルボン酸成分とジオール成分との重縮合により得られるホモポリエステル又はコポリエステル; オキシカルボン酸を重縮合させて得られるホモポリエステル又はコポリエステル; ラクトンを開環重合させて得られるホモポリエステル又はコポリエステルが挙げられる。これらのポリエステル系樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0026】

ジカルボン酸成分としては、例えば、芳香族ジカルボン酸 [例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸; メチルテレフタル酸、メチルイソフタル酸などのアルキル置換フタル酸; ナフタレンジカルボン酸 (2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸など); 4, 4'-ジフェニルジカル

ボン酸、3, 4'-ジフェニルジカルボン酸などのジフェニルジカルボン酸; 4, 4'-ジフェノキシエタンジカルボン酸などのジフェノキシエタンジカルボン酸; ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸などのジフェニルエーテルジカルボン酸; ジフェニルメタンジカルボン酸、ジフェニルエタンジカルボン酸などのジフェニルアルカンジカルボン酸; ジフェニルケトンジカルボン酸などの炭素数8~20程度の芳香族ジカルボン酸など]、脂肪族ジカルボン酸(例えば、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、ヘキサデカンジカルボン酸、ダイマー酸などの炭素数2~40程度の脂肪族ジカルボン酸など)、脂環族ジカルボン酸(例えば、シクロヘキサンジカルボン酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ハイミック酸などの炭素数8~12程度の脂環族ジカルボン酸など)などが挙げられる。これらのジカルボン酸成分は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0027】

なお、ジカルボン酸成分には、エステル形成可能な誘導体、例えば、ジメチルエステルなどの低級アルキルエステル、酸無水物、酸クロライドなどの酸ハライドなども含まれる。

【0028】

ジオール成分としては、例えば、脂肪族C₂₋₁₂ジオール(例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサンジオール、(ポリ)オキシC₂₋₄アルキレングリコール等)、脂環族C₆₋₁₂ジオール(例えば、シクロヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール等)、芳香族C₆₋₂₀ジオール(例えば、レゾルシノール、ヒドロキノン、ナフタレンジオール、ビスフェノールA, F, ADなどのビスフェノール類、ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加体など)などが挙げられる。これらのジオール成分は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0029】

オキシカルボン酸としては、例えば、グリコール酸、乳酸、オキシプロピオン酸、オキシ酪酸、グリセリン酸、タルトロン酸などの脂肪族C₂₋₆オキシカルボン酸; ヒドロキシ安息香酸、オキシナフトエ酸などの芳香族オキシカルボン酸などが挙げられる。これらのオキシカルボン酸は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0030】

ラクトンとしては、例えば、プロピオラクトン、ブチロラクトン、バレロラクトン、カプロラクトン等のC₃₋₁₂ラクトンが挙げられる。これらのラクトンは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらのラクトンのうち、C₄₋₁₀ラクトン、特にカプロラクトン(例えば、ε-カプロラクトンなど)が好ましい。

【0031】

ポリエステル系樹脂には、芳香族ポリエステル系樹脂や脂肪族ポリエステル系樹脂などが含まれる。

【0032】

芳香族ポリエステル系樹脂としては、例えば、前記芳香族ジカルボン酸(好ましくは、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの炭素数8~20程度の芳香族ジカルボン酸など)と、前記脂肪族ジオール(好ましくは、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオールなどの脂肪族C₂₋₁₂ジオールなど)又は前記脂環族ジオール(好ましくは、シクロヘキサンジメタノールなどの脂環族C₆₋₂₀ジオールなど)との重縮合により得られたホモポリエステル又はコポリエステルなどが挙げられ、好ましくは、アルキレンテレフタレートやアルキレンナフタレートなどのアルキレンアリレート単位を主成分(例えば、50重量%以上)とするホモポリエステル又はコポリエステルなどが例示できる。共重合成分には、繰返し数が2~4程度のオキシアルキレン単位を有するポリオキシC₂₋₄アルキレングリコール[ジエチレングリコールなどのポリ(オキシ-C₂₋₄アルキレン)単位を含むグリコールなど]や炭素数6~12程度の脂肪族ジカルボン酸(アジピン酸、ピメリン酸、スベリン

酸、アゼライン酸、セバシン酸など) などが含まれていてもよい。

【0033】

具体的には、芳香族ポリエステル系樹脂としては、ポリアルキレンテレフタレート [例えば、ポリ(1, 4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート) (PCT) などのポリシクロアルカンジC₁₋₄アルキレンテレフタレート; ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリブチレンテレフタレート (PBT) などのポリC₂₋₄アルキレンテレフタレート]、このポリアルキレンテレフタレートに対応するポリC₂₋₄アルキレンナフタレート (例えば、ポリエチレンナフタレートなど)、エチレンテレフタレート単位を主成分として含有するポリエチレンテレフタレートコポリエステル、ブチレンテレフタレート単位を主成分として含有するポリブチレンテレフタレートコポリエステルなどが例示できる。芳香族ポリエステル系樹脂は液晶性ポリエステルであってもよい。

【0034】

脂肪族ポリエステル系樹脂としては、前記脂肪族ジカルボン酸成分 (例えば、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸などの炭素数2~6程度の脂肪族ジカルボン酸、好ましくはシュウ酸、コハク酸などの炭素数2~4程度の脂肪族ジカルボン酸など) と、前記脂肪族ジオール成分 (例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサングリコール等の脂肪族C₂₋₆ジオール、好ましくはエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコールなどの脂肪族C₂₋₄ジオール) との重縮合により得られるホモポリエステル又はコポリエステルや、前記脂肪族オキシカルボン酸 (例えば、グリコール酸、乳酸、オキシプロピオン酸、オキシ酪酸などの脂肪族C₂₋₆オキシカルボン酸、好ましくはグリコール酸や乳酸などの脂肪族C₂₋₄オキシカルボン酸) のホモポリエステル又はコポリエステル、開始剤 (2官能や3官能の開始剤、例えば、アルコールなどの活性水素化合物) を用いて前記ラクトン (好ましくは、カプロラクトンなどのC₄₋₁₀ラクトン) を開環重合して得られるホモポリラクトン又はコポリラクトンが挙げられる。共重合成分には、繰返し数が2~4程度のオキシアルキレン単位を有するポリオキシC₂₋₄アルキレングリコール [ジエチレングリコールなどのポリ(オキシ-C₂₋₄アルキレン)単位を含むグリコールなど] や、炭素数6~12程度の脂肪族ジカルボン酸 (アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸など) などが含まれていてもよい。

【0035】

具体的には、脂肪族ポリエステル系樹脂としては、例えば、ジカルボン酸成分とジオール成分との重縮合から得られるポリエステル系樹脂 (例えば、ポリエチレンオギザレート、ポリブチレンオギザレート、ポリネオペンチレンオギザレートなどのポリC₂₋₆アルキレンオギザレート; ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリネオペンチレンサクシネートなどのポリC₂₋₆アルキレンサクシネート; ポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリネオペンチレンアジペートなどのポリC₂₋₆アルキレンアジペートなど)、ポリオキシカルボン酸系樹脂 (例えば、ポリグリコール酸やポリ乳酸など)、ポリラクトン系樹脂 [例えば、ポリカプロラクトン (ダイセル化学工業(株)製、PCLH7、PCLH4、PCLH1など) などのポリC₃₋₁₂ラクトン系樹脂など] などが挙げられる。コポリエステルの具体例としては、例えば、2種類のジカルボン酸成分を用いたコポリエステル (例えば、ポリエチレンサクシネート-アジペート共重合樹脂、ポリブチレンサクシネート-アジペート共重合樹脂などのポリC₂₋₄アルキレンサクシネート-アジペート共重合樹脂など)、ジカルボン酸成分とジオール成分とラクトンとから得られるコポリエステル (例えば、ポリカプロラクトン-ポリブチレンサクシネート共重合樹脂など) などが例示できる。

【0036】

本発明で使用するポリエステル系樹脂は、ウレタン結合を含むポリエステル系樹脂 (例えば、ウレタン結合を含む脂肪族ポリエステル系樹脂) であってもよい。ウレタン結合を含むポリエステル系樹脂は、前記ポリエステル系樹脂 (低分子量ポリエステルジオールなど) をジイソシアネート (例えば、脂肪族ジイソシアネート) で高分子量化した樹脂が好

ましい。

【0037】

ジイソシアネートとしては、芳香族ジイソシアネート（例えば、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネートなど）、芳香脂肪族ジイソシアネート（例えば、キシリレンジイソシアネートなど）、脂環族ジイソシアネート（例えば、イソホロンジイソシアネートなど）、脂肪族ジイソシアネート（例えば、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネートメチルエステル、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートなど）等が挙げられる。これらのジイソシアネートは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらのジイソシアネートのうち、脂肪族ジイソシアネート、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネートが使用できる。

【0038】

ウレタン結合を含むポリエステル系樹脂（例えば、脂肪族ポリエステル系樹脂）としては、昭和高分子（株）製の「ビオノーレ#1000」、「ビオノーレ#3000」、「ビオノーレ#6000」のシリーズなどが挙げられる。

【0039】

(2) ポリアミド系樹脂

ポリアミド系樹脂としては、例えば、脂肪族ポリアミド系樹脂、脂環族ポリアミド系樹脂、芳香族ポリアミド系樹脂などが挙げられ、通常、脂肪族ポリアミド系樹脂が使用される。これらのポリアミド系樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0040】

脂肪族ポリアミド系樹脂としては、脂肪族ジアミン成分（テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどのC₄₋₁₀アルキレンジアミン）と脂肪族ジカルボン酸成分（アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸などのC₄₋₂₀アルキレンジカルボン酸など）との縮合物（例えば、ポリアミド46、ポリアミド66、ポリアミド610、ポリアミド612、ポリアミド1010、ポリアミド1012、ポリアミド1212など）、ラクタム（ε-カプロラクタム、ω-ラウロラクタムなどのC₄₋₂₀ラクタムなど）又はアミノカルボン酸（ω-アミノウンデカン酸などの炭素数C₄₋₂₀アミノカルボン酸など）の単独又は共重合体（例えば、ポリアミド6、ポリアミド11、ポリアミド12など）、これらのポリアミド成分が共重合したコポリアミド（例えば、ポリアミド6/11、ポリアミド6/12、ポリアミド66/11、ポリアミド66/12など）などが挙げられる。

【0041】

さらに、ポリアミド系樹脂は生分解性を有していてもよい。生分解性ポリアミド系樹脂としては、前記脂肪族ジアミン成分（テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどのC₄₋₁₀アルキレンジアミン）と前記脂肪族ジカルボン酸成分（アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸などのC₄₋₂₀アルキレンジカルボン酸など）、前記脂肪族ジオール成分（エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオールなどのC₂₋₁₂アルキレングリコールなど）との縮合物であるポリエステルアミドが挙げられる。

【0042】

(3) ポリウレタン系樹脂

ポリウレタン系樹脂は、ジイソシアネート類とポリオール類（例えばジオール類）と必要により鎖伸長剤との反応により得ることができる。ジイソシアネート類としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート類、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの脂環族ジイソシアネート類、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート類、キシリレンジイソシアネートなどの芳香脂肪族ジイソシアネート類などが例示できる。

【0043】

ポリオール類としては、例えば、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオールなどが挙げられる。ポリオール類の中でも特にジオール類（ポリエステルジオール、ポリエーテルジオール、ポリカーボネートジオールなど）が好ましい。これらのポリオール成分は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0044】

ジオール類としては、ポリエステルジオール（コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸などのC₄₋₁₂脂肪族ジカルボン酸成分と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコールなどのC₂₋₁₂脂肪族ジオール成分とから得られるポリエステルジオール、ε-カプロラクトンなどのC₄₋₁₂ラクトン成分から得られるポリエステルジオール、前記脂肪族ジカルボン酸成分及び／又は前記脂肪族ジオール成分と、前記ラクトン成分から得られるポリエステルジオールなど）、ポリエーテルジオール（ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体、ポリオキシテトラメチレングリコール、ビスフェノールA-アルキレンオキサイド付加体など）、ポリエステルエーテルジオール（ジオール成分の一部として上記ポリエーテルジオールを用いたポリエステルジオール）などが利用できる。

【0045】

さらに、鎖伸長剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのC₂₋₁₀アルキレングリコールの他、ジアミン類〔脂肪族ジアミン類（エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミンなど直鎖又は分岐鎖状アルキレンジアミン；ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジプロピレントリアミンなどの直鎖又は分岐鎖状ポリアルキレンポリアミンなど）、脂環族ジアミン類（イソホロンジアミンなど）、芳香族ジアミン類（フェニレンジアミン、キシリレンジアミンなど）など〕も使用できる。これらのポリウレタン系樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0046】

（4）ポリ（チオ）エーテル系樹脂

ポリ（チオ）エーテル系樹脂には、ポリアルキレングリコール、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリスルフィド系樹脂（ポリチオエーテル系樹脂）が含まれる。ポリアルキレングリコールとしては、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体などのアルキレングリコールの単独又は共重合体（ポリC₂₋₄アルキレングリコールなど）などが含まれる。これらのポリ（チオ）エーテル系樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0047】

（5）ポリカーボネート系樹脂

ポリカーボネート系樹脂には、ビスフェノール類（ビスフェノールAなど）をベースとする芳香族ポリカーボネート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネートなどの脂肪族ポリカーボネートなどが含まれる。これらのポリカーボネート系樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0048】

（6）ポリスルホン系樹脂

ポリスルホン系樹脂には、ジハロゲンジフェニルスルホン（ジクロロジフェニルスルホンなど）とビスフェノール類（ビスフェノールA又はその金属塩など）との重縮合により得られるポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアリルスルホン樹脂（商品名：RADEL）などが例示できる。これらのポリスルホン系樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0049】

（7）ポリオレフィン系樹脂

ポリオレフィン系樹脂には、α-C₂₋₆オレフィンの単独又は共重合体、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリ（メチルペンテン-1）などのオレフィンの単独又は共重合体、オレフィンと共重合性単量体との共重合体（エ

チレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-（メタ）アクリル酸共重合体、エチレン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体など）が挙げられる。これらのポリオレフィン系樹脂は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0050】**（8）（メタ）アクリル系樹脂**

（メタ）アクリル系樹脂としては、（メタ）アクリル系単量体（（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸C₁₋₁₈アルキルエステル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキル、（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリロニトリルなど）の単独又は共重合体、例えば、ポリ（メタ）アクリル酸メチルなどのポリ（メタ）アクリル酸エステル、メタクリル酸メチルー（メタ）アクリル酸共重合体、メタクリル酸メチルーアクリル酸エステル-（メタ）アクリル酸共重合体、メタクリル酸メチルー（メタ）アクリル酸エステル共重合体、（メタ）アクリル酸エステル-スチレン共重合体（MS樹脂など）などが挙げられる。好ましい（メタ）アクリル系樹脂には、ポリ（メタ）アクリル酸C₁₋₅アルキル、メタクリル酸メチルーアクリル酸エステル共重合体、（メタ）アクリル酸エステル-スチレン共重合体（MS樹脂など）などが含まれる。これらの（メタ）アクリル系樹脂は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0051】**（9）スチレン系樹脂**

スチレン系樹脂としては、スチレン系単量体（スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンなど）の単独又は共重合体（ポリスチレン、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン- α -メチルスチレン共重合体など）、スチレン系単量体と共重合性単量体との共重合体（スチレン-アクリロニトリル共重合体（AS樹脂）、（メタ）アクリル酸エステル-スチレン共重合体（MS樹脂など）、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-ブタジエンブロック共重合体などの共重合体など；アクリロニトリル-アクリル酸エステル-スチレン共重合体（AAS樹脂）、アクリロニトリル-塩素化ポリエチレン-スチレン共重合体（AC S樹脂）、アクリロニトリル-酢酸ビニル-スチレン共重合体（AXS樹脂）などのスチレン系グラフト共重合体；ゴム成分の存在下、少なくともスチレン系単量体をグラフト重合したグラフト重合体、例えば、耐衝撃性ポリスチレン（HIPS、又はゴムグラフトポリスチレン系樹脂）、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体（ABS樹脂）、アクリロニトリル-エチレンプロピレンゴム-スチレン共重合体（AES樹脂）など）などが挙げられる。これらのスチレン系樹脂は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0052】**（10）ビニル系樹脂**

ビニル系樹脂には、ビニル系単量体の単独又は共重合体、あるいは他の共重合可能なモノマーとの共重合体などが含まれる。ビニル系単量体としては、例えば、ハロゲン含有ビニル単量体〔例えば、塩素含有ビニル単量体（例えば、塩化ビニル、塩化ビニリデン、クロロブレンなど）、フッ素含有ビニル単量体（例えば、フルオロエチレンなど）など〕、カルボン酸ビニルエステル〔酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、クロトン酸ビニル、安息香酸ビニルなどのビニルエステルなど〕などが挙げられる。これらのビニル系樹脂は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0053】

ビニル系樹脂としては、例えば、塩化ビニル系樹脂（例えば、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニリデン-酢酸ビニル共重合体など）、フッ素樹脂（例えば、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリクロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体など）、ビニルエステル系樹脂（例えば、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル-エチレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体、酢酸ビニル-（メタ）アクリル酸エステル共重合体など）などが挙げられる。

。

【0054】

また、ビニル系樹脂には、前記ビニルエステル系樹脂の誘導体、例えば、ビニルアルコール系樹脂（例えば、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラールなどのポリビニルアセタール；前記酢酸ビニル系共重合体のケン化物、例えば、エチレンービニルアルコール共重合体など）なども含まれる。これらのビニルアルコール系樹脂のうち、酢酸ビニル系共重合体のケン化物、特に、エチレンービニルアルコール共重合体が好ましい。酢酸ビニル系共重合体のケン化物において、疎水性モノマーユニット（例えば、エチレンービニルアルコール共重合体におけるエチレンユニットなど）の割合を調整することにより、親水性の程度を調整してもよい。酢酸ビニル系共重合体のケン化物を親水性樹脂として用いる場合には、助剤成分（C）に対する親和性の点から、疎水性モノマーユニットの割合を、例えば、10～40重量％程度に調整してもよい。

【0055】

（11）セルロース誘導体

セルロース誘導体としては、セルロースエステル類（セルロースアセテート、セルロースフタレートなど）、セルロースカーバメート類（セルロースフェニルカーバメートなど）、セルロースエーテル類（シアノエチルセルロースなど）が挙げられる。これらのセルロース誘導体は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0056】

セルロースエステルとしては、例えば、セルロースジアセテート、セルローストリアセテートなどのセルロースアセテート（酢酸セルロース）、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート等の有機酸エステル（又はアシルセルロース）；硝酸セルロース、硫酸セルロース、リン酸セルロース等の無機酸エステル；硝酸酢酸セルロースなどの混酸エステル等が挙げられる。

【0057】

セルロースエーテルとしては、例えば、アルキルセルロース（例えば、エチルセルロース、イソプロピルセルロース、ブチルセルロースなどのC₂₋₆アルキルセルロースなど）、アラルキルセルロース（例えば、ベンジルセルロースなど）、シアノエチルセルロース等が挙げられる。

【0058】

生分解性の点からは、セルロース誘導体の置換度は低いのが好ましく、例えば、平均置換度2.5以下、好ましくは2以下（例えば、0.1～2）、さらに好ましくは1.5以下（例えば、0.1～1.5）程度である。

【0059】

（12）熱可塑性エラストマー

熱可塑性エラストマーには、ポリアミド系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリスチレン系エラストマー、ポリオレフィン系エラストマー、ポリ塩化ビニル系エラストマー、フッ素系熱可塑性エラストマーなどが挙げられる。これらの熱可塑性エラストマーは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0060】

熱可塑性エラストマーがブロック共重合体であるとき、ブロック構造は特に制限されず、トリブロック構造、マルチブロック構造、星形ブロック構造などであってもよい。

【0061】

樹脂成分の熱変形温度（例えば、JIS K 7206で規定されるピカット軟化点）は、60～300℃の範囲から選択でき、例えば、80～260℃、好ましくは100～240℃（例えば110～240℃）、さらに好ましくは120～230℃（例えば130～220℃）程度である。

【0062】

好ましい樹脂としては、水不溶性熱可塑性樹脂（又は疎水性熱可塑性樹脂）、例えば、

ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、ビニル系樹脂（例えば、ハロゲン含有樹脂、ビニルエステル系樹脂、ビニルアルコール系樹脂など）、生分解性樹脂〔例えば、脂肪族ポリエステル系樹脂（例えば、ポリ乳酸系樹脂やポリC₃₋₁₂ラクトン系樹脂など）、ポリエステルアミドなどの生分解性ポリエステル系樹脂、ビニルアルコール系樹脂、前記セルロース誘導体〕などが挙げられる。なお、助剤成分（C）との熔融混練を容易にするために、アミノ基、ヒドロキシル基やカルボキシル基などの親水性基を有する樹脂を使用してもよい。また、有機固体成分（A）を前記生分解性樹脂で構成すると、生分解性に優れる樹脂粒子を得ることもできる。

【0063】

樹脂成分（熱可塑性樹脂など）の平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算の重量平均分子量、又は粘度平均分子量で、例えば、500、000以下（例えば、10,000～500,000程度）、好ましくは50,000～400,000程度、さらに好ましくは10,000～350,000程度であってもよい。なお、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量の測定が困難なセルロース誘導体などの熱可塑性樹脂については、粘度平均分子量を採用できる。なお、樹脂成分の重量平均分子量は、樹脂成分の混練時間や混練温度などによっても調節できる。

【0064】

（B）着色剤

着色剤（B）としては、樹脂又はプラスチックの着色に用いられる色素類であれば、特に制限されないが、着色剤を分散相に効率よく分配させ、助剤成分（C）を溶出又は抽出するための溶媒に着色剤が抽出されるのを抑制するには、例えば、水不溶性染料又は顔料〔油溶性染料、顔料（無機顔料、有機顔料など）など〕などが使用できる。また、着色剤（B）は、分散相に分配されるため、分散相は、着色剤（B）により有彩色（黄色、橙色、赤色、紫色、青色、緑色など）又は無彩色に着色可能である。

【0065】

前記油溶性染料としては、アゾ染料（ディスパースイエロー3などの黄色染料；ファストオレンジGC塩基をジアゾ化してナフトールASにカップリングした染料、ディスパースオレンジ3などの橙色染料；ディスパースレッド1などの赤色染料；ディスパースブラック1などの黒色染料など）、アントラキノン染料（バットイエロー2,3などの黄色染料；ディスパースレッド11,15などの赤色染料；ディスパースバイオレット1などの紫色染料；バットブルー1,3,14,ソルベントブルー11などの青色染料など）、縮合多環キノ系染料（バットイエロー4などの黄色染料；バットオレンジ3などの橙色染料；バットブルー4などの青色染料；バットグリーン1、ディスパースグリーン1などの緑色染料など）、スレン系染料（バットレッド23などの赤色染料など）、インジゴイド染料（バットバイオレット2などの紫色染料；バットブルー1などの青色染料など）、フタロシアニン染料、カルボニウムイオン染料、ニトロ染料、キノリン染料、ナフトキノ染料などが挙げられる。

【0066】

前記無機顔料としては、白色顔料（二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛など）、体質顔料（炭酸カルシウム、硫酸バリウム、シリカ、水酸化アルミニウム、カオリンクレー、タルク、ペントナイトなど）、黒色顔料（チャンネルブラック、ファーンズブラック、サーマルブラック、ランプブラック、ケッチェンブラックなどのカーボンブラックなど）、赤色顔料（べんがらなどの酸化鉄、鉛丹、モリブデンレッド、カドミウムレッドなど）、黄色顔料（リサージ、黄鉛、黄色酸化鉄、カドミウムイエローなど）、青色顔料（紺青、群青など）などが挙げられる。また、強磁性材料を無機顔料として用いてもよい。このような強磁性材料としては、例えば、鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性金属（粉末）；マグネタイト、フェライトなどの強磁性合金（粉末）；磁性酸化鉄などの強磁性金属酸化物（粉末）などが例示できる。

【0067】

有機顔料としては、アゾ系顔料〔不溶性アゾ顔料又はアゾレーキ顔料、例えば、黄色、

橙色又は赤色顔料（例えば、ピグメントレッド1, 3, 4, 6, 48, 57:1（赤色202号）などのβ-ナフトール系アゾ顔料；ピグメントレッド37、ピグメントオレンジ13などのピラズロン系アゾ顔料など）、緑色顔料（ピグメントグリーン10などのアゾ化合物の金属錯塩など）などの他、縮合アゾ化合物、高分子量アゾ顔料、アゾメチン基を含むアゾ顔料、アゾメチン顔料など）、フタロシアニン系顔料〔銅フタロシアニン、例えば、ピグメントブルー15, 15:3（フタロシアニンブルー）などの青色顔料、ピグメントグリーン7（フタロシアニングリーン）など〕、キナクリドン系顔料（ピグメントバイオレット19などの紫色顔料など）、イソインドリノン系顔料（ピグメントイエロー110などの黄色顔料など）、ペリノン・ペリレン系顔料（ピグメントレッド179、190などの赤色顔料など）、スレン系顔料（ピグメントブルー60などの青色顔料など）、ジオキサジン顔料（ピグメントバイオレット23などの紫色顔料など）、アンスラキノ系顔料（ピグメントイエロー108、123、ピグメントレッド83、177などの黄色、橙色又は赤色顔料など）、インジゴ又はチオインジゴ系顔料（インジゴ、インジゴ白などの青色顔料；インジルピンなどの紫色顔料；チオインジゴ、ピグメントレッド88などの赤色顔料など）、アニリンブラックなどの黒色顔料、ジケトピロロピロール系顔料、ペンズイミダズロン化合物、ディアリライドイエロー（ピグメントイエロー83）などが挙げられる。

【0068】

なお、着色剤は、蛍光顔料又は染料、蓄光顔料などであってもよい。前記着色剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0069】

着色剤として、水溶性助剤成分（C）に比べて、有機固体成分（樹脂成分など）（A）に対する親和性が高い着色剤（水不溶性染料又は顔料）を用いると、分散体において、着色剤を分散相（有機固体成分（A））側に分配させることができ、着色剤の利用効率を向上できる。前記着色剤のうち、有彩色又は黒色の油溶性染料、無機顔料（酸化チタンなどの白色顔料、カーボンブラックなどの黒色顔料など）、有彩色有機顔料などが好ましい。

【0070】

着色剤を分散相に効率よく含有（又は内包）させて、分散相を着色するため、着色剤（B）の粒子サイズは、分散相の粒子サイズより小さくする必要がある。着色剤（B）の平均粒子径は、例えば、分散相（又は得られる着色粒子）の平均粒子径の50%以下、好ましくは30%以下、さらに好ましくは20%以下であってもよい。油溶性染料は、分子サイズで有機固体成分（A）中に分散していてもよい。また、顔料の平均粒子径は、2nm～10μm程度の広い範囲から選択でき、例えば、3nm～1μm、好ましくは5～500nm、さらに好ましくは10～300nm程度であってもよい。なお、油溶性染料は、分子サイズであるため、粒子（又は分散相）のサイズダウンを図る場合には、油溶性染料を選択すると有利である。

【0071】

なお、着色剤（B）は、有機固体成分（A）に均一に分散させるため、着色剤を熱可塑性樹脂〔有機固体成分（A）又は有機固体成分（A）に相溶の有機固体成分（熱可塑性樹脂など）など〕で予め稀釈し、マスターバッチの状態でもよい。マスターバッチは、慣用の混練機（前記例示の混練機など）を用いて有機固体成分〔例えば、熱可塑性樹脂（例えば、前記樹脂成分と同種の樹脂など）など〕と着色剤とを混合することにより作製できる。マスターバッチ中の着色剤の濃度は特に限定されず、慣用の濃度、例えば、5～20重量%程度であってもよい。

【0072】

分散相において、着色剤（B）の割合は、有機固体成分（A）100重量部に対して、0.001～200重量部（例えば、0.001～100重量部）程度の広い範囲から選択でき、例えば、0.001～50重量部、好ましくは0.02～30重量部、さらに好ましくは0.05～20重量部程度であってもよい。

【0073】

(C) 水溶性助剤成分

水溶性助剤成分は、少なくともオリゴ糖(C1)を含んでいる。また、オリゴ糖の熱溶融特性を調整するため、水溶性助剤成分は、さらに前記オリゴ糖を可塑化するための水溶性可塑化成分(C2)を含んでいてもよい。オリゴ糖(C1)と水溶性可塑化成分(C2)とを組み合わせると、有機固体成分(A)との混練において、水溶性助剤成分(C)の粘度を調整できる。なお、水溶性助剤成分は、有機固体成分及び着色剤と組み合わせて分散体を形成した後、適宜溶出又は洗浄することにより着色された有機固体粒子(樹脂粒子など)を形成できる。

【0074】

(C1)オリゴ糖

オリゴ糖(C1)は、2～10分子の単糖類が、グリコシド結合を介して脱水縮合したホモオリゴ糖と、少なくとも2種類以上の単糖類及び／又は糖アルコールが、2～10分子グリコシド結合を介して脱水縮合したヘテロオリゴ糖とに大別される。オリゴ糖(C1)としては、例えば、二糖類～十糖類が挙げられ、通常、二糖類～六糖類のオリゴ糖が使用される。オリゴ糖は、通常、常温で固体である。なお、これらのオリゴ糖は、無水物でもよい。また、オリゴ糖において、単糖類と糖アルコールとが結合していてもよい。なお、オリゴ糖は複数の糖成分で構成されたオリゴ糖組成物であってもよい。このようなオリゴ糖組成物であっても単にオリゴ糖という場合がある。オリゴ糖(又はオリゴ糖組成物)は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0075】

二糖類としては、トレハロース(例えば、 α 、 α -トレハロース、 β 、 β -トレハロース、 α 、 β -トレハロースなど)、コーギービオース、ニゲロース、マルトース、イソマルトース、ソホロース、ラミナリビオース、セロビオース、ゲンチオビオースなどのホモオリゴ糖；ラクトース、スクロース、パラチノース、メリビオース、ルチノース、プリメベロース、ツラノースなどのヘテロオリゴ糖が挙げられる。

【0076】

三糖類としては、マルトトリオース、イソマルトトリオース、パノース、セロトリオースなどのホモオリゴ糖；マンニトリオース、ソラトリオース、メレジトース、プランテオース、ゲンチアノース、ウンペリフェロース、ラクトスクロース、ラフィノースなどのヘテロオリゴ糖が挙げられる。

【0077】

四糖類としては、マルトテトラオース、イソマルトテトラオースなどのホモオリゴ糖；スタキオース、セロテトラオース、スコロドース、リキノース、パノースの還元末端に糖又は糖アルコールが結合したテトラオースなどのヘテロオリゴ糖が挙げられる。

【0078】

これらの四糖類のうち、パノースの還元末端に単糖類又は糖アルコールが結合したテトラオースは、例えば、特開平10-215892号公報に開示されており、パノースの還元末端に、グルコース、フルクトース、マンノース、キシロース、アラビノースなどの単糖類や、ソルビトール、キシリトール、エリスリトールなどの糖アルコールが結合したテトラオースが例示できる。

【0079】

五糖類としては、マルトペンタオース、イソマルトペンタオースなどのホモオリゴ糖；パノースの還元末端に二糖類が結合したペンタオースなどのヘテロオリゴ糖が挙げられる。パノースの還元末端に二糖類が結合したペンタオースは、例えば、特開平10-215892号公報に開示されており、パノースの還元末端に、スクロース、ラクトース、セロビオース、トレハロースなどの二糖類が結合したペンタオースが例示できる。

【0080】

六糖類としては、マルトヘキサオース、イソマルトヘキサオースなどのホモオリゴ糖などが挙げられる。

【0081】

オリゴ糖は、有機固体成分との溶融混練性の観点から、少なくとも四糖類で構成されているのが好ましい。

【0082】

オリゴ糖は、多糖類の分解により生成するオリゴ糖組成物であってもよい。オリゴ糖組成物は、通常、四糖類を含んでいる。オリゴ糖組成物としては、例えば、デンプン糖（デンプン糖化物）、ガラクトオリゴ糖、カップリングシュガー、フルクトオリゴ糖、キシロオリゴ糖、大豆オリゴ糖、キチンオリゴ糖、キトサンオリゴ糖などが挙げられる。

【0083】

例えば、デンプン糖は、デンプンに酸又はグルコアミラーゼなどを作用させて得られるオリゴ糖組成物であり、複数個のグルコースが結合したオリゴ糖の混合物であってもよい。デンプン糖としては、例えば、東和化成工業（株）製の還元デンプン糖化物（商品名：PO-10、四糖類の含有量90重量%以上）などが挙げられる。

【0084】

ガラクトオリゴ糖は、ラクトースに β -ガラクトシダーゼなどを作用させて得られるオリゴ糖組成物であり、ガラクトシルラクトースとガラクトース（グルコース） $_n$ の混合物（ n は1～4の整数）であってもよい。

【0085】

カップリングシュガーは、デンプンとスクロースにシクロデキストリン合成酵素（CGTase）を作用させて得られるオリゴ糖組成物であり、（グルコース） $_n$ -スクロースの混合物（ n は1～4の整数）であってもよい。

【0086】

フルクトオリゴ糖（フラクトオリゴ糖）は、砂糖にフルクトフラノシダーゼを作用させて得られるオリゴ糖組成物であり、スクロース（フルクトース） $_n$ の混合物（ n は1～4の整数）であってもよい。

【0087】

これらのオリゴ糖組成物において、溶融混練での急激な粘度低下を防止するため、オリゴ糖組成物中の三糖類、四糖類（特に四糖類）の含有量は、例えば、60重量%以上（60～100重量%）、好ましくは70重量%以上（70～100重量%）、さらに好ましくは80重量%以上（80～100重量%）、特に90重量%以上（90～100重量%）であってもよい。

【0088】

オリゴ糖は還元型（マルトース型）であってもよく、非還元型（トレハロース型）であってもよいが、還元型のオリゴ糖は、耐熱性に優れるため好ましい。

【0089】

還元型のオリゴ糖としては、遊離のアルデヒド基又はケトン基を有し、還元性を示す糖であれば、特に限定されず、例えば、コーギーピオース、ニゲロース、マルトース、イソマルトース、ソホロース、ラミナリピオース、セロピオース、ゲンチオピオース、ラクトース、パラチノース、メリピオース、ルチノース、プリメベロース、ツラノースなどの二糖類；マルトトリオース、イソマルトトリオース、パノース、セロトリオース、マンニトリオース、ソラトリオースなどの三糖類；マルトテトラオース、イソマルトテトラオース、セロテトラオース、リキノースなどの四糖類；マルトペンタオース、イソマルトペンタオースなどの五糖類；マルトヘキサオース、イソマルトヘキサオースなどの六糖類などが挙げられる。

【0090】

一般的に、前記オリゴ糖は、天然物である多糖類の誘導体あるいはそれらの還元によって製造される天然物由来の製造物であるため、環境への負荷を低減できる。

【0091】

混練により、効果的に有機固体成分と助剤成分とを分散させるためには、オリゴ糖の粘度は高いのが望ましい。具体的には、B型粘度計を用いて温度25℃で測定したとき、オリゴ糖の50重量%水溶液の粘度は、1Pa・s以上（例えば、1～500Pa・s程度

)、好ましくは $2\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上(例えば、 $2\sim 250\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、特に $3\sim 100\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 程度)、さらに好ましくは $4\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上(例えば、 $4\sim 50\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 程度)、特に $6\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上(例えば、 $6\sim 50\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 程度)であり、高粘度オリゴ糖を用いることが望ましい。

【0092】

また、オリゴ糖(C1)の融点又は軟化点は、有機固体成分(樹脂成分など)(A)の熱変形温度(例えば、有機固体成分(A)の融点又は軟化点、JIS K 7206で規定されるビカット軟化点)より高いのが好ましい。なお、オリゴ糖の種類[例えば、還元デンプン糖化物などのデンプン糖など]によっては、融点又は軟化点を示さず、分解(熱分解)する場合がある。このような場合、分解温度をオリゴ糖(C1)の「融点又は軟化点」としてもよい。

【0093】

オリゴ糖(C1)の融点又は軟化点と、有機固体成分(樹脂成分など)(A)の熱変形温度との温度差は、例えば、 1°C 以上(例えば、 $1\sim 80^{\circ}\text{C}$ 程度)、好ましくは 10°C 以上(例えば、 $10\sim 70^{\circ}\text{C}$ 程度)、さらに好ましくは 15°C 以上(例えば、 $15\sim 60^{\circ}\text{C}$ 程度)である。オリゴ糖(C1)の融点又は軟化点は、有機固体成分(A)の種類などに応じて、 $70\sim 300^{\circ}\text{C}$ の範囲で選択でき、例えば、 $90\sim 290^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $100\sim 280^{\circ}\text{C}$ (例えば、 $110\sim 270^{\circ}\text{C}$)、さらに好ましくは $120\sim 260^{\circ}\text{C}$ (例えば、 $130\sim 260^{\circ}\text{C}$)程度であってもよい。なお、一般にオリゴ糖の無水物は、高い融点又は軟化点を示す。例えば、トレハロースの場合、二水化物の融点は 97°C であるが、無水物の融点は 203°C である。オリゴ糖の融点又は軟化点が有機固体成分(樹脂成分など)(A)の熱変形温度より高いと、熔融混練でのオリゴ糖の急激な粘度低下を防止できるだけでなく、オリゴ糖の熱劣化も抑制できる。

【0094】

(C2)水溶性可塑化成分

水溶性可塑化成分(C2)としては、オリゴ糖(C1)が水和して水飴状態となる現象を発現できるものであればよく、例えば、糖類、糖アルコールなどが使用できる。これらの可塑化成分は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0095】

(a)糖類

糖類としては、オリゴ糖(C1)を有効に可塑化するために、通常、単糖類及び／又は二糖類が使用される。これらの糖類は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0096】

単糖類としては、トリオース、テトロース、ペントース、ヘキソース、ヘプトース、オクトース、ノノース、デコースなどが挙げられる。これらの化合物は、アルドースやケトースであってもよく、ジアルドース(糖の誘導体であって炭素鎖両末端がアルデヒド基である化合物、例えば、テトラアセチルガラクトヘキシジアルドース、イドヘキシジアルドース、キシロペントドアルドース等)、複数のカルボニル基を有する単糖類(オゾン、オノース等のアルドアルコケトース等)、メチル基を有する単糖類(アルトロメチロースなどのメチル糖等)、アシル基(特にアセチル基などの C_{2-4} アシル基等)を有する単糖類(前記アルドースのアセチル体、例えば、アルデヒドグルコースペンタアセチル化合物などのアセチル体など)、カルボキシ基が導入された糖類(糖酸またはウロン酸等)、チオ糖、アミノ糖、デオキシ糖などであってもよい。

【0097】

このような単糖類の具体例としては、例えば、テトロース(エリトロース、トレオロース等)、ペントース(アラビノース、リボース、リキソース、デオキシリボース、キシロース等)、ヘキソース(アロース、アルトロース、グルコース、マンノース、グルコース、イドース、ガラクトース、フルクトース、ソルボース、フコース、ラムノース、タロース、ガラクトチュロン酸、グルクロン酸、マンヌロン酸、グルコサミン等)などが例示できる。

【0098】

また、単糖類は、ヘミアセタール結合により環状構造を形成した環状異性体であってもよい。単糖類は、旋光性を有している必要はないが、D形、L形、DL形のいずれであってもよい。これらの単糖類は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0099】

二糖類としては、オリゴ糖(C1)を可塑化できるものであれば、特に制限されず、例えば、前記二糖類のうち、低融点または低軟化点を有する二糖類（例えば、ゲンチビオース、メリビオース、トレハロース（二水化物）など）、前記単糖類のホモ及びヘテロ二糖類に相当する二糖類（例えば、グルクロン酸とグルコースとが $\alpha-1, 6$ グリコシド結合したグルクロノグルコースなどのアルドピオウロン酸など）が例示できる。

【0100】

糖類は、熱安定性に優れるため、還元糖が好ましく、そのような糖類としては、遊離の単糖類の他、前記二糖類のうち、低融点又は低軟化点の還元糖（例えば、ゲンチビオース、メリビオースなど）が挙げられる。

【0101】

(b)糖アルコール

糖アルコールとしては、アルジトール（グリシトール）などの鎖状糖アルコールであってもよく、イノシットなどの環式糖アルコールであってもよいが、通常は、鎖状糖アルコールが使用される。これらの糖アルコールは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0102】

鎖状糖アルコールとしては、テトリトール（トレイトール、エリスリトールなど）、ペンチトール〔ペンタエリスリトール、アラビトール、リビトール（アドニトール）、キシリトール、リキシトールなど〕、ヘキシトール〔ソルビトール、マンニトール、イジトール、グリトール、タリトール、ズルシトール（ガラクトチトール）、アロズルシトール（アリトール）、アルスリトール〕、ヘプチトール、オクチトール、ノニトール、デキトール、及びドデキトールなどが挙げられる。

【0103】

これらの糖アルコールのうち、エリスリトール、ペンタエリスリトール、アラビトール、リビトール、キシリトール、ソルビトール、ズルシトール及びマンニトールが好ましい。糖アルコールは、エリスリトール、ペンタエリスリトール、キシリトールから選択された少なくとも1つの糖アルコールを含む場合が多い。

【0104】

可塑化成分(C2)は、常温（例えば、15～20℃程度）で液体（シロップ状）であってもよいが、取扱い性などの点から、通常、固体である場合が多い。助剤成分(C)をオリゴ糖(C1)と可塑化成分(C2)とで構成すると、オリゴ糖(C1)が明瞭な融点や軟化点を示さない熱分解性オリゴ糖であっても、有効に可塑化又は軟化できる。

【0105】

可塑化成分(C2)の融点又は軟化点は、通常、有機固体成分（樹脂成分など）（A）の熱変形温度（例えば、有機固体成分（A）の融点又は軟化点、JIS K 7206で規定されるピカット軟化点）以下である。なお、可塑化成分の中には、高融点（例えば200℃以上）を有するにも拘わらず、オリゴ糖と共存すると、実際の融点よりも低い温度で融解する物質が存在する。例えば、ペンタエリスリトールは、実際の融点（260℃）より低温（例えば160～180℃程度）でオリゴ糖に対する可塑化効果を発揮するとともに、自身も融解状態となる。このような高融点の可塑化成分は、単独では有機固体成分（樹脂成分など）の熱変形温度において融解しないため利用できないが、オリゴ糖と組み合わせることによって有効に利用できる。なお、実際の融点より低温でオリゴ糖に対する可塑化効果を発揮する可塑化成分（例えば、ペンタエリスリトールなど）においては、オリゴ糖に対して可塑化効果を発揮する温度を、可塑化成分(C2)の「融点又は軟化点」としてもよい。

【0106】

助剤成分(C)の融点又は軟化点は、有機固体成分(樹脂成分など)(A)の熱変形温度以上であってもよく、熱変形温度以下であってもよい。有機固体成分(A)及び助剤成分(C)は、少なくとも混練温度(又は成形加工温度)において溶融又は軟化すればよい。例えば、助剤成分(C)の融点又は軟化点と、有機固体成分(樹脂成分など)(A)の熱変形温度との温度差は、0~100℃の範囲で選択してもよく、例えば、3~80℃(例えば3~55℃)、好ましくは5~60℃(例えば、5~45℃)、さらに好ましくは5~40℃(例えば、10~35℃)程度であってもよい。なお、助剤成分(C)の融点又は軟化点と、有機固体成分(樹脂成分など)(A)の熱変形温度との温度差が小さい場合(例えば前記温度差が0~20℃程度である場合)、固化速度の高い助剤成分(C)(例えば、糖成分)により短時間で分散形態を固定化できるという利点がある。

【0107】

さらに、助剤成分(C)(例えば、オリゴ糖(C1)と可塑化成分(C2)とを含む助剤成分)のメルトフローレートは、例えば、有機固体成分(樹脂成分など)(A)の熱変形温度(例えば、有機固体成分(A)の融点又は軟化点、前記ビカット軟化点)より30℃高い温度でJIS K 7210で規定されるメルトフローレートを測定したとき、1以上(例えば、1~40程度)、好ましくは5以上(例えば、5~30程度)、さらに好ましくは10以上(例えば、10~20程度)であってもよい。

【0108】

助剤成分(C)において、可塑化成分(C2)の割合(重量比)は、溶融混練に伴って、可塑化成分が凝集などにより局在化せず、オリゴ糖(C1)を効率的に可塑化できる量、例えば、オリゴ糖(C1)/可塑化成分(C2)=99/1~50/50から選択でき、好ましくは95/5~60/40、さらに好ましくは90/10~70/30程度である。

【0109】

有機固体成分(A)と助剤成分(C)との割合(重量比)は、有機固体成分及び助剤成分の種類や粘度、有機固体成分と助剤成分との相溶性などに応じて選択でき、特に制限されないが、通常、成形性を損なわない量、例えば、有機固体成分(A)/助剤成分(C)=55/45~1/99、好ましくは50/50~5/95、さらに好ましくは45/55~10/90程度である。

【0110】

本発明において、分散体又は組成物には、必要に応じて、種々の添加剤、例えば、フィラー(粉粒状フィラー、ガラス繊維などの繊維状フィラーなど)、可塑剤又は軟化剤、光分解性付与剤(アナターゼ型酸化チタンなど)、滑剤、安定剤(熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐候(光)安定剤など)、紫外線散乱剤(酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化鉄などの金属酸化物の粉末など)、分散剤、難燃剤、帯電防止剤、電荷制御剤(ニグロシン染料、トリフェニルメタン系染料、4級アンモニウム塩、グアニジン化合物、イミダゾール化合物、アミン系化合物などの正電制御剤;サリチル酸金属錯体、アゾ染料金属錯体、銅フタロシアニン染料、ニトロイミダゾール誘導体、尿素誘導体などの負電荷制御剤など)、流動化剤、ワックス類[ポリエチレンワックス、エチレン共重合体ワックス、ポリプロピレンワックスなどのオレフィン系ワックス;パラフィンワックス;高級脂肪酸又はその誘導体(塩、多価アルコールエステル、アミドなど);エステル系ワックスなど]、架橋剤などの他の添加剤を含んでもよい。なお、添加剤は、分散体を構成する分散相及びマトリックスのいずれに含有させてもよい。

【0111】

前記他の添加剤は、着色微粒子の用途などに応じて選択でき、例えば、化粧品(ファンデーション、白粉、頬紅など)などの用途では、紫外線吸収剤(ベンゾフェノン系吸収剤、ケイ皮酸系吸収剤、p-アミノ安息香酸系吸収剤、サリチル酸系吸収剤、ジベンゾイルメタン系吸収剤、ウロカニン酸又はそのエステル、 β -イソプロピルフラノン、 β -カロチンなど)、前記紫外線散乱剤などを使用してもよい。トナーなどの画像記録材料用途では、例えば、電荷制御剤、流動化剤、ワックス類などを用いてもよい。また、塗料などの

用途では、例えば、架橋剤、耐候（光）安定剤、紫外線吸収剤、流動化剤などを使用してよい。

【0112】

これらの添加剤は、それぞれ有効量であればよく、例えば、有機固体成分 100 重量部に対して、添加剤の総量は、0～100 重量部程度の範囲から選択でき、例えば、0～50 重量部（例えば、0～30 重量部）、好ましくは 0.05～20 重量部（例えば、0.1～20 重量部）程度、さらに好ましくは 0.1～10 重量部（例えば、0.5～10 重量部）程度であってもよい。

【0113】

本発明の分散体において、分散相の平均粒子径は、特に制限されず、用途に応じて 0.1 μm ～1 mm（例えば、0.1～800 μm ）程度の範囲から選択でき、例えば、0.1～500 μm 、好ましくは 0.1～100 μm （例えば、0.5～80 μm ）、さらに好ましくは 0.2～50 μm （例えば、0.5～50 μm ）、特に 1～40 μm （例えば、1～20 μm ）程度であってもよい。また、分散相の平均粒子径は、例えば、0.1～10 μm （例えば、0.2～5 μm ）、好ましくは 0.5～3 μm （例えば、0.5～2 μm ）程度であってもよい。

【0114】

本発明では、分散相の粒子サイズを均一にして粒度分布を小さくできる。分散相の平均粒子径の変動係数（%）（ $[\text{粒子径の標準偏差}/\text{平均粒子径}] \times 100$ ）は、例えば、60 以下（例えば 5～60 程度）、さらに好ましくは 50 以下（例えば、10～50 程度）であってもよい。

【0115】

本発明の分散体又は組成物において、分散相の形状は、粒子状であればよく、例えば、球状、楕円体状、多角体状、角柱状、円柱状、棒状、不定形状などであってもよい。好ましい分散相の形状は、球状である。球状分散体（又は球状粒子）には、真球状に限らず、例えば、長径と短径との長さ比が、例えば、長径/短径＝1.5/1～1/1 程度である形状も含まれる。長径と短径との長さ比は、好ましくは長径/短径＝1.3/1～1/1（例えば、1.2/1～1/1）、さらに好ましくは 1.1/1～1/1 程度であってもよい。

【0116】

前記分散体は、有機固体成分（A）と着色剤（B）（着色剤を含むマスターバッチなども含む）と助剤成分（C）とを混練することにより調製でき、通常、混練した組成物を成形し、予備成形体を調製する場合が多い。混練は、慣用の混練機（例えば、単軸もしくは二軸スクリュウ押出機、ニーダー、カレンダーロールなど）を用いて行なうことができる。また混練に先立ち、各成分は、予め凍結粉碎機などで粉体状に予備加工したり、ヘンシェルミキサー、タンブルミキサー、ボールミルなどで予備混練してもよい。

【0117】

成形法としては、例えば、押出成形、射出成形、ブロー成形、カレンダー成形などが挙げられ、通常、生産性や加工の容易さの点から、押出成形又は射出成形が使用される。予備成形体（又は分散体）の形状は、特に制限されず、0 次元形状（粒状、ペレット状など）、1 次元形状（ストランド状、棒状など）、2 次元形状（板状、シート状、フィルム状など）、3 次元形状（管状、ブロック状など）などであってもよい。助剤成分の溶出性を考慮すると、ストランド状、棒状、シート状、又はフィルム状に加工することが望ましい。

【0118】

混練物から水溶性助剤成分を溶出させてもよいが、通常、混練後に成形して水溶性助剤成分を溶出する。

【0119】

なお、混練温度や成形加工温度は、使用される原材料（例えば、有機固体成分及び助剤成分）に応じて適宜設定することが可能であり、例えば、90～300℃、好ましくは 1

10～260℃（例えば、170～250℃）、さらに好ましくは140～240℃（例えば、170～240℃）、特に170～230℃（例えば、180～220℃）程度である。助剤成分（オリゴ糖および可塑化成分）の熱分解を避けるため、混練温度や成形加工温度を230℃以下にしてもよい。また、混練時間は、例えば、10秒～1時間の範囲から選択してもよく、通常30秒～45分、好ましくは1～30分（例えば、1～10分）程度である。

【0120】

混練及び／又は成形加工により得られた溶融物（例えば、混練物、予備成形体）は、必要により適宜冷却してもよい。このように、溶融物を冷却することにより、溶融状態において、有機固体成分（A）及び着色剤（B）と、助剤成分（C）とが相溶であっても、冷却に伴って、表面張力、結晶化などの固化速度の相違などにより分散相を形成でき、分散体を得ることもできる。

【0121】

冷却温度は、有機固体成分（樹脂成分など）（A）の熱変形温度、又は助剤成分（C）の融点若しくは軟化点よりも少なくとも10℃程度低い温度であればよく、例えば、上記温度（有機固体成分の熱変形温度、又は助剤成分の融点若しくは軟化点）より10～100℃程度低い温度、好ましくは前記温度より15～80℃程度低い温度、さらに好ましくは前記温度より20～60℃程度低い温度であってもよい。具体的には、例えば、冷却温度は、有機固体成分又は助剤成分の種類に応じて5～150℃の範囲から選択でき、例えば、10～120℃（例えば、10～60℃）、好ましくは15～100℃（例えば、15～50℃）、さらに好ましくは20～80℃（例えば、20～40℃）程度であってもよい。冷却時間は、有機固体成分や助剤成分の種類、冷却温度等に応じて適宜設定でき、例えば、30秒～20時間の広い範囲から選択してもよく、例えば、45秒～10時間、好ましくは1分～5時間（例えば、1分～1時間）、さらに好ましくは1.5～30分程度であってもよい。

【0122】

また、有機固体成分と助剤成分との相溶性、混練条件（例えば、混練時間、混練温度など）、成形加工温度並びに冷却条件（例えば、冷却時間、冷却温度など）を調整することにより、分散相（又は粒子）の平均粒子径を変化させたり、粒度分布幅をさらに狭めることもできる。

【0123】

このようにして得られた分散体は、助剤成分（C）が、海島構造における連続相を形成すると共に、有機固体成分（A）と着色剤（B）とで構成された分散相が独立した分散相を形成した相分離構造を有しており、助剤成分を速やかに溶出又は抽出でき、前記分散相（着色された有機固体相）を粒子として得ることができる。

【0124】

〔着色粒子の製造方法〕

本発明では、前記分散体から、水溶性助剤成分（C）を溶出し、有機固体成分（A）と着色剤（B）とで構成された粒子を製造する。

【0125】

水溶性助剤成分（C）の溶出（又は洗浄）は、水性溶媒、例えば、水、水溶性溶媒（例えば、アルコール類（メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノールなど）、エーテル類（セロソルブ、ブチルセロソルブなど）など）などを用いることにより行うことができる。これらの水性溶媒は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。環境への負荷が少なく、工業コストを低減できるため、溶出溶媒として水を用いるのが好ましい。

【0126】

助剤成分（C）の溶出は、慣用の方法、例えば、前記分散体（又は予備成形体）を、前記水性媒体中に浸漬、分散して、助剤成分を溶出または洗浄（水性溶媒に移行）することに行うことができる。前記分散体（又は予備成形体）を水性媒体中に浸漬すると、分散体

のマトリックスを形成する水溶性助剤成分が徐々に溶出し、分散相（粒子）が、溶出液中に分散される。助剤成分の分散及び溶出を促進するため、適宜、攪拌などを行ってもよい。

【0127】

なお、本発明では、着色剤（B）として、油溶性有機染料又顔料などの助剤成分（C）に比べて有機固体成分（A）に対する親和性の高い着色剤を用いるため、着色剤は、水相（水溶性助剤成分（C）及び水性媒体）側に実質的に分配されずに、分散相（分散粒子）に分配することができ、着色剤の利用効率を高めることができるため、工業的にも有利である。着色剤として、水溶性助剤成分（C）に対する親和性に比べて、有機固体成分（A）に対する親和性の度合いの方が大きい染料や顔料を用いると、分散相への着色剤の分配率を高めることもでき、溶出液中の着色剤含量を大幅に（実質的に0にまで）低減することもでき、環境負荷も低減できる。

【0128】

助剤成分は、例えば、加圧下において、溶出させてもよいが、通常、常圧下（例えば、10万Pa程度）又は減圧下において溶出できる。また、助剤成分の溶出温度は、有機固体成分及び助剤成分に応じて、適宜設定することができ、通常、有機固体成分の融点又は軟化点未満の温度、例えば10～100℃、好ましくは25～90℃、さらに好ましくは30～80℃（例えば、40～80℃）程度である。本発明の水溶性助剤成分は、水に易溶であるため、大量の水を必要としない。また、助剤成分は、低分子量であるため、得られる溶出液の粘度も低く、容易に回収できる。

【0129】

着色粒子は、慣用の分離（回収）方法、例えば、濾過、遠心分離などを用いて前記粒子が分散された分散液から回収できる。得られた着色粒子中には、助剤成分が実質的に残留していないことが望ましいが、例えば、洗浄過程のコスト削減などの点から、助剤成分が着色粒子に少量残存していても、助剤成分が天然物由来の化合物（食品又は食品添加物なども含む）であるため、得られた粒子に与える悪影響は小さく、安全性も高い。なお、着色粒子における助剤成分（C）の割合は、例えば、3重量%以下であってもよい。

【0130】

なお、溶媒で溶出又は抽出された助剤成分は、慣用の分離手段（例えば、蒸留、濃縮、再結晶、乾燥（フリーズドライ）など）を用いて回収できる。

【0131】

本発明には、前記製造方法により得られる着色された有機固体粒子（樹脂粒子など）も含まれる。粒子（樹脂粒子など）の形状、平均粒子径、平均粒子径の変動係数は、前記分散相と同様の範囲から選択できる。また、粒子の長径と短径との比も前記分散相と同様の範囲から選択できる。なお、粒子の形状やサイズは、前記溶出溶媒（水性溶媒）に有機固体成分（A）が溶出しない限り、前記分散相の形状やサイズがそのまま維持される。なお、粒子は、必要に応じて、分級などの手段により、粒子サイズを揃えてもよい。

【産業上の利用可能性】

【0132】

本発明の着色粒子（着色樹脂粒子など）を目視で観察すると、光の散乱により、着色剤（C）の本来の色よりも白味を帯びた色を呈する場合が多い。このような光散乱効果を利用して化粧品（例えば、ファンデーション、白粉、頬紅、アイシャドーなど）などの用途において利用できる。また、インクジェットプリントなどに使用されるインク（ポリマーインクも含む）や着色トナーなどの画像記録材料、塗料やコート剤（粉体塗装又はスラリー塗装用塗料など）、印刷インキの着色剤などに有用である。なお、着色粒子は、他の微粒子（例えば、無機微粒子など）との混合適性を改良するために使用してもよく、ブロッキング防止剤（例えば、成形体のブロッキング防止剤）、スペーサー（液晶スペーサーなど）、シート又はフィルム用添加剤、半導体のケミカルメカニカルポリッシング（CMP）用の研磨剤などとしても使用できる。

【0133】

また、生分解性の樹脂成分を用いて得られる着色樹脂粒子は、生分解性に優れるため、農薬、医薬、塗料（例えば、粉体塗料、船底用塗料など）、コーティング剤、接着剤などのファインケミカル分野における原料又は添加剤などとしても有用である。さらに、農林水産業用、土木用及び建設用フィルムやシートなどへの添加剤、使い捨てオムツなどの衛生用品材料、生体内分解吸収性を必要とする医用素材や徐放性を必要とする徐放性材料などとしても利用できる。

【実施例】

【0134】

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0135】

実施例 1～6 及び比較例 1～3

表 1 に示す組成で、樹脂成分と水溶性助剤成分と着色剤成分とを含む樹脂組成物を、ブラベンダー（東洋精機（株）製、ラボプラストミル）により設定温度（加工温度）200℃で 5 分間熔融混練した後、冷却して分散体を作製した。得られた分散体を 60℃の湯水中に浸漬し、樹脂粒子の懸濁溶液を得た。メンブレン膜（孔径 0.45 μm, ポリビニリデンフルオライド製）を用いて、前記懸濁溶液から不溶分を濾別し樹脂の微粒子を回収するとともに、助剤成分が溶解した水溶液（抽出水溶液）を回収した。得られた樹脂微粒子及び助剤成分を含む抽出水溶液の色を目視により観察した。

【0136】

また、樹脂微粒子を乾燥後、走査型電子顕微鏡を用いて粒子の形状を観察するとともに、樹脂粒子の重量平均分子量及び平均粒子径を以下の方法により算出した。図 1 には、実施例 2 で得られた着色樹脂粒子の走査型電子顕微鏡写真を示す。

【0137】

（重量平均分子量）

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により、標準ポリスチレン換算で、重量平均分子量を算出した。

【0138】

（平均粒子径）

純水中に、乾燥した樹脂粒子を適当量再分散させて懸濁液を調製し、レーザー回折型粒度分布計（島津製作所（株）製、SALD-2000J）を用いて数平均粒子径を測定した。また、無作為に抽出した 100 個の樹脂微粒子に対して標準偏差及び変動係数を算出した。なお、変動係数は、下記式に従って算出した。

【0139】

変動係数（%）＝標準偏差／平均粒子径×100

なお、実施例及び比較例では、下記の成分を用いた。

【0140】

（A）樹脂成分

樹脂 1：ポリスチレン樹脂（東洋スチレン（株）製、GPPS HRM63C）

樹脂 2：ナイロン 12 樹脂（ダイセル・デグサ（株）製、ダイアミド L1640）

樹脂 3：ブタンジオール-コハク酸-カプロラクトン三元共重合体（ダイセル化学工業（株）製、CBS-178、重量平均分子量 17 万）

樹脂 4：ブタンジオール-コハク酸-カプロラクトン三元共重合体（ダイセル化学工業（株）製、CBS-17X、重量平均分子量 14 万）

（B）着色剤

着色剤 1：青色有機顔料（青色 15：3（フタロシアニンブルー））

着色剤 2：赤色有機顔料（赤色 202 号（ピグメントレッド 57：1））

着色剤 3：緑色水溶性着色剤（水性食用色素 緑色、食用黄色 4 号＋食用青色 1 号＋デキストリン、共立食品（株）製）。

【0141】

(C) 水溶性助剤成分

(C1)オリゴ糖：デンプン糖（東和化成工業（株）製、還元デンプン糖化物PO-10、25℃においてB型粘度計で測定した50重量%水溶液の粘度：6.5 Pa・s）

(C2)水溶性可塑化成分：糖アルコール（東和化成工業（株）製、マリנקリスタルD（一）マンニトール）。

【0142】

結果を表1に示す。

【0143】

【表 1】

表 1

| | 実施例 | | | | | | 比較例 | | |
|--------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------------|------------|------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 1 | 2 | 3 |
| 樹脂 配合量 [部] | 樹脂 1 40 | 樹脂 2 40 | 樹脂 1 40 | 樹脂 2 40 | 樹脂 3 40 | 樹脂 4 60 | 樹脂 1 40 | 樹脂 2 40 | 樹脂 3 40 |
| 助剤成分 (C1) 配合量 [部] | 75 | 75 | 75 | 75 | 80 | 80 | 75 | 75 | 75 |
| 助剤成分 (C2) 配合量 [部] | 25 | 25 | 25 | 25 | 20 | 20 | 25 | 25 | 25 |
| 着色剤 配合量 [部] | 着色剤 1 0.4 | 着色剤 2 0.4 | 着色剤 1 0.4 | 着色剤 2 0.4 | 着色剤 2 0.4 | 着色剤 2 0.4 | 着色剤 3 4 | 着色剤 3 4 | 着色剤 3 4 |
| 数平均粒子径 (μm) | 14 | 4.1 | 14 | 4.1 | 6.4 | 5.9 | 14 | 4.1 | 6.4 |
| 粒子径の変動係数 (%) | 49 | 17 | 51 | 16 | 32 | 37 | 49 | 18 | 33 |
| 形状 | 真球 | 真球 | 真球 | 真球 | 真球 | 真球 | 真球 | 真球 | 真球 |
| 微粒子の色 | 青 | 赤 | 青 | 赤 | 赤 | 赤 | 無色 | 薄い茶褐色 | 無色 |
| 助剤成分抽出水溶液の色 | 無色 | 無色 | 無色 | 無色 | 無色 | 無色 | 緑 | 緑 | 緑 |

(表中、部は重量部を示す)

【0144】

いずれの実施例においても、着色樹脂粒子は、使用した着色剤に由来する色相に着色されており、助剤成分を抽出した水溶液には着色が認められなかった。また、粒子の形状は何れの例でも真球状であり、粒子径の変動係数も小さく、粒子サイズの揃った粒子が得られた。

【 0 1 4 5 】

一方、着色剤として、水溶性の色素を用いた比較例 1 ～ 3 では、樹脂微粒子は全く着色せずに、逆に助剤成分を抽出した水溶液が色素の色に着色した。

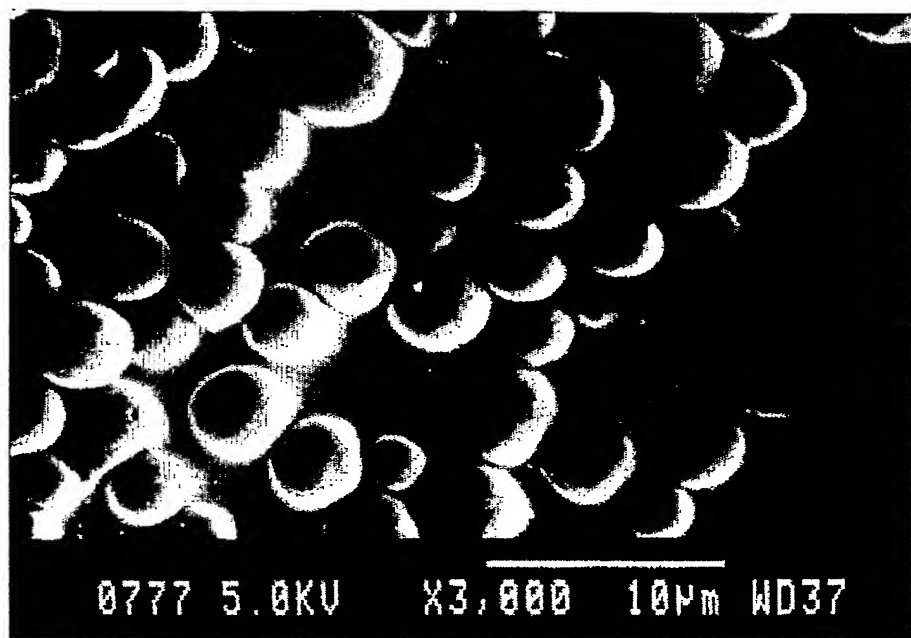
【図面の簡単な説明】

【 0 1 4 6 】

【図 1】 図 1 は、実施例 2 で得られた着色樹脂粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

【書類名】図面

【図 1】



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 分散相とマトリックスとの親和性の如何に拘わらず、簡便な方法により分散相に対応する着色粒子（着色樹脂粒子など）を工業的に有利に製造する。

【解決手段】 有機固体成分（樹脂成分など）と着色剤（油溶性染料、有機又は無機顔料など）とで構成された粒子状の分散相が、少なくともオリゴ糖を含む水溶性助剤成分で構成されたマトリックスに分散している分散体から、前記助剤成分を溶出し、有機固体成分と着色剤とで構成された着色粒子（球状粒子など）を製造する。樹脂成分と助剤成分との割合（重量比）は、樹脂成分／助剤成分＝55／45～1／99、着色剤の割合は、前記有機固体成分100重量部に対して、0.001～100重量部程度であつてもよい。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 4 0 0 8 2 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 9 0 1]

| | |
|----------|---------------------|
| 1. 変更年月日 | 1 9 9 0 年 8 月 2 8 日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 大阪府堺市鉄砲町 1 番地 |
| 氏 名 | ダイセル化学工業株式会社 |

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/016656

International filing date: 10 November 2004 (10.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-400820
Filing date: 28 November 2003 (28.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 03 March 2005 (03.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse